ÜBER

EINIGE NEUE DERIVATE DER SCHLEIMSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE IN DER NATURWISSENSCHAFT

an der

UNIVERSITÄT STRASSBURG

vorgelegt von

ROBERT HEINZELMANN

aus Biberach.

STRASSBURG,

Buchdruckerei H. L. Kayser, Finkweiler Badgasse, 7.

1876.

37

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552708_0121

Nachstehende Untersuchung wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. **Rudolph Fittig** ausgeführt. Ich fühle mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer für den Rath und Beistand, welchen er mir hiebei zu Theil werden liess, den wärmsten Dank zu sagen.

Im Jahre 1780 fand Scheele bei der Untersuchung des Milchzuckers, dass sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf denselben neben Oxalsäure ein weisses schwerlösliches Pulver bildete, welches er als eine eigenthümliche Säure erkannte. Er gab ihr den Namen «acidum sacchari lactis.» Das Auftreten dieses Körpers hatte schon vorher Hermbstaedt beobachtet, denselben aber für oxalsauren Kalk gehalten.

Die Bezeichnung Schleimsäure rührt von Fourcroy und Vauquelin her, welche sie aus Pflanzenschleimen mit Salpetersäure erhielten.

Scheele zeigte später, dass auch Traganthgummi bei der Oxydation diese Säure gibt. Die Identität derselben mit der aus Milchzucker entstehenden Säure wies Laugier *) nach. Nach diesen Untersuchungen hat die Bereitung der Schleimsäure aus Traganthgummi den Nachtheil, dass man sie auf diese Weise mit oxalsaurem Kalk verunreinigt erhält, was bei der Darstellung aus Milchzucker nicht der Fall ist.

Die damals allgemein verbreitete Ansicht, dass die Schleimsäure ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauer-

---

*) Annales de chimie 72. 81.

stoff noch Stickstoff enthalte, wurde von Trommsdorf *) durch die Untersuchung der Produkte der trockenen Destillation widerlegt.

Die Ermittlung der empirischen Zusammensetzung dieser Säure verdanken wir Berzelius und Malaguti. Ersterer stellte dafür die Formel $C_6 H_{10} O_8$ auf und fand sie wasserfrei, während letzterer den Aether und die Silberverbindung derselben analysirte und nachwies, dass sie ein Hydrat sei.

Liebig **) schloss sich zuerst, durch die Untersuchungen von Fremy geleitet, der Ansicht Malaguti's an und drückte die wasserfreie Schleimsäure durch die Formel $C_6 H_8 O_7$ aus.

***) Später beobachtete er die Bildung saurer und neutraler Salze und deutete darauf hin, dass sie wahrscheinlich eine zweibasische Säure sei. Eine eingehendere Untersuchung der schleimsauren Salze von R. Hagen †) stellte die zweibasische Natur der Schleimsäure fest.

Einen weiteren sehr interessanten Beitrag zur Ermittlung der Constitution der Schleimsäure lieferten die Untersuchungen von Alexander Werigo ††). Dieser

---

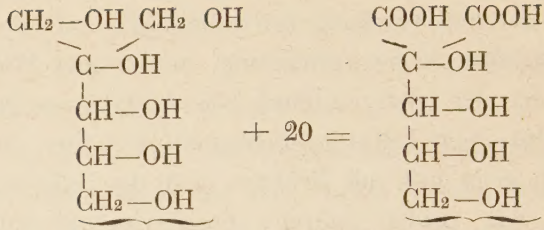
*) Annalen 71. 79.
**) Annalen 19. 258.
***) Annalen 26. 160.
†) Annalen 64. 347.
††) Annalen der Chemie 129. 195.

erhielt durch Einwirkung von Chloracetyl auf Schleimsäureäthyläther eine Verbindung, in der vier Wasserstoffatome des letzteren durch vier Acetylatome ersetzt sind, also einen Tetracetyl-Schleimsäure-Aether. Dieser Versuch zeigt uns mit Evidenz, dass die Schleimsäure ausser den beiden sauren, noch vier alkoholische Hydroxylgruppen enthalten muss. Sie ist demnach = $C_4\ H_4\ (OH)_4 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ zusammengesetzt.

Ganz dieselbe Constitution, aber ein verschiedenes chemisches Verhalten zeigt die Zuckersäure.

Schon die Bildungsweise der beiden Säuren aus zwei isomeren sechssäurigen Alkoholen zeigt uns deutlich, dass die Isomerie derselben in einer verschiedenartigen Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffrestes $C_4\ H_4$ begründet ist. Während der Mannit beim Behandeln mit Salpetersäure vier Wasserstoffatome gegen zwei Sauerstoffatome austauscht und Zuckersäure bildet, geht der Dulcit durch dieselbe Reaktion in Schleimsäure über:

$CH_2—OH$		$CO—OH$
$CH—OH$		$CH—OH$
$CH—OH$		$CH—OH$
$CH—OH$	$+ 2O =$	$CH—OH$
$CH—OH$		$CH—OH$
$CH_2—OH$		$CO—OH$
Mannit		Zuckersäure



Dulcit? Schleimsäure?

Gelingt es durch Zerlegung der Gruppe C_4 H_4 das Isomerieverhältniss der beiden Säuren aufzuklären, so können wir damit einen Rückschluss auf die Constitution nicht nur des Mannits und Dulcits, sondern auch der ganzen Gruppe der Kohlenhydrate machen, die ja ebenfalls bei der Oxydation Schleimsäure oder Zuckersäure liefern.

Die Schleimsäure ist nun in letzter Zeit vielfach Gegenstand von Untersuchungen geworden, die alle auf der Vermuthung basiren, dass dieselbe eine Tetraoxysäure der Adipinsäure sei und sich durch Wegnahme der vier Sauerstoffatome in diese überführen lasse, ähnlich wie Weinsäure durch Reduction in Apfelsäure und Bernsteinsäure übergeht. Aus Schleimsäure müsste so eine Säure entstehen, die mit der aus β-Jodpropionsäure entstehenden Adipinsäure isomer wäre.

Darauf bezügliche Reaktionen wurden zuerst von F. Bode*) ausgeführt. Dieser stellte durch Einwirkung

*) Annalen 165. S. 265.

von Phosphorchlorid auf Schleimsäure und Zersetzen des gebildeten Chlorids mit Wasser eine Chlormuconsäure dar, $C_6 H_4 Cl_2 O_4$, die er durch nascirenden Wasserstoff in Hydromuconsäure $C_6 H_8 O_4$ überführte. Diese suchte er vergebens durch Addition von zwei weiteren Wasserstoffatomen in Adipinsäure zu verwandeln.

Dagegen hat Marquardt*) aus dieser Säure durch Behandeln mit Natriumamalgam eine Adipinsäure erhalten, die er als identisch mit der aus β-Jodpropionsäure entstehenden Säure bezeichnete.

Wollen wir nach diesem Versuch einen Rückschluss auf die Constitution der Schleimsäure machen, so ergibt sich für dieselbe folgende Structurformel:

	COOH	COOH
	CH_2	CH—OH
	CH_2	CH—OH
CH_2 J	CH_2	CH—OH
CH_2	CH_2	CH—OH
COOH	COOH	COOH
β-Jodpropionsäure	Adipinsäure	Schleimsäure

Der Säure würde demnach eine Zusammensetzung zukommen, nach der sie sich vom Mannit ableiten müsste, was mit der Thatsache, dass sie durch Oxydation des Dulcits entsteht, nicht vereinbar ist.

*) Chem. Ber. 2. 385.

Es liess sich nun vermuthen, dass man auch von der Adipinsäure progressiv aufsteigend zu der Schleimsäure oder Zuckersäure gelangen könnte, in ähnlicher Weise, wie wir aus Bernsteinsäure — Aepfelsäure und Weinsäure entstehen sehen. Wenn man die Monobrombernsteinsäure mit Silberoxyd und Wasser zusammen bringt, so tauscht sich das Brom gegen Hydroxyl aus und man erhält Aepfelsäure, die auf dieselbe Weise in Weinsäure übergeführt wird.

Denselben Weg schlugen Limpricht und Delbrück*) ein, um die Oxysäuren der Adipinsäure darzustellen. Sie gingen dabei von der Hydromuconsäure aus und erhielten folgende Produkte:

$C_6 H_7 Br O_4$ Bromhydromuconsäure,
$C_6 H_8 O_5$ Oxyhydromuconsäure,
$C_6 H_8 Br_2 O_4$ Dibromadipinsäure,
$C_6 H_{10} O_6$ Dioxyadipinsäure,
$C_6 H_7 Br_3 O_4$ Tribromadipinsäure,
$C_6 H_{10} O_7$ Trioxyadipinsäure,
$C_6 H_6 Br_4 O_4$ Tetrabromadipinsäure.

Die Zersetzungsprodukte dieser letzten Säure sind aber bis jetzt noch nicht näher untersucht worden.

Da die Schleimsäure, wie die obigen Versuche zeigen, sich in ihrem chemischen Verhalten in mancher Beziehung an die Weinsäure und Aepfelsäure anschliesst, so lag die Vermuthung nicht fern, dass sie sich auch

*) Ann. d. Chem. 165. S. 265.

gegen Haloidsäuren ähnlich verhalte, wie jene. Herr Professor Fittig veranlasste mich, dieses Verhalten der Schleimsäure gegen Haloidsäuren näher zu untersuchen.

Darstellung der Schleimsäure.

Die Versuche von Hagen,*) der den Milchzucker mit Salpetersäure in verschiedenen Verhältnissen gemengt erhitzte, haben gezeigt, dass bei Anwendung einer sehr verdünnten Salpetersäure fast ausschliesslich Oxalsäure gebildet wird, und dass man ein Maximum von Schleimsäure bei Anwendung einer mässig concentrirten Salpetersäure erhält.

Das jetzt gebräuchliche Verfahren zur Darstellung der Schleimsäure ist im wesentlichen dasselbe, welches schon Scheele angewandt hatte.

1 Theil Milchzucker wird mit 2½ Theilen Salpetersäure von 1,32 spezifischem Gewicht und ebenso viel Wasser übergossen und in einem Kolben bis zum Beginn einer heftigen Reaktion erwärmt. Man entfernt jetzt die Flamme, um die Einwirkung etwas zu mässigen, und erhitzt dann noch einige Stunden lang ganz gelinde. Beim Erkalten scheidet sich die Schleimsäure als weisses Pulver ab, das abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wird.

---

*) Annalen 64. 348.

Aus dem Filtrat krystallisirt nach längerem Stehen noch eine beträchtliche Menge von dieser Säure aus, ebenso aus dem zweiten Filtrat, wenn man dasselbe durch Abdampfen unter Zusatz von kleinen Mengen Salpetersäure etwas concentrirter macht.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Säure rein. Die Ausbeute beträgt etwa den dritten Theil des angewandten Milchzuckers.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Schleimsäure.

Crum-Brown*) erhielt durch Erhitzen von Schleimsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in einer zugeschmolzenen Röhre auf 140° eine Säure, die den ungefähren Schmelzpunkt der aus β-Jodpropionsäure entstehenden Adipinsäure zeigte. Er analysirte noch das Silbersalz dieser Säure und fand den Silbergehalt mit dem des adipinsauren Silbers übereinstimmend.

Ich wiederholte zunächst diesen Versuch in ähnlicher Weise.

3 Gramm Schleimsäure wurden mit 30 Gramm Jodwasserstoffsäure**) in einer zugeschmolzenen Röhre zwei Tage lang auf 140° erhitzt. Es schied sich viel

*) Annalen 125, 20.

**) Dieselbe war durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, welches Jod suspendirt enthielt, dargestellt worden.

Jod und ein schwarzer harzartiger Körper ab. Beim Oeffnen der Röhre war ein bedeutender Druck vorhanden.

Die Flüssigkeit wurde von dem festen Körper abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Aethers blieb nur eine Spur eines gelblichen Öles zurück. Der feste Theil wurde nun wieder mit dem flüssigen vereinigt, mit Wasser stark verdünnt und bis auf ein kleines Volumen abdestillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein weisser, auf dem Wasser schwimmender, indifferenter Körper über, der sich in Wasser sehr schwer löste und bei 80° schmolz. Der wässerige Rückstand wurde zur Trockene verdampft und die zurückbleibende braune Masse aus Alkohol umkrystallisirt. Es löste sich etwa die Hälfte davon in dem Alkohol auf; der unlösliche Theil erwies sich als unveränderte Schleimsäure. Die sich aus Alkohol abscheidende starksauer reagirende Verbindung wurde noch einmal aus Wasser umkrystallisirt und daraus in gelblichen Blättern erhalten, die bis 300° erhitzt weder schmolzen noch sich zersetzten.

Eine nähere Untersuchung dieses Produktes war nicht möglich, da die Darstellung einer genügenden Menge mit zu grossen Schwierigkeiten verbunden gewesen wäre. Jedenfalls zeigen aber die physikalischen Eigenschaften, dass dasselbe nicht mit der von Crum-Brown auf diese Weise erhaltenen Adipinsäure identisch ist.

Einwirkung von Salzsäure auf Schleimsäure.

3 Gramm Schleimsäure wurden mit überschüssiger Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre, zuerst auf 140°, und, da bei dieser Temperatur nur eine schwache Einwirkung erfolgte, bis 180° erhitzt.

Die Flüssigkeit färbte sich allmälich ganz dunkel und schied einen schwarzen theerartigen Körper ab. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ein starker Druck. Der Inhalt wurde in derselben Weise behandelt, wie bei dem obigen Versuch. Mit den Wasserdämpfen ging derselbe indifferente Körper über, den ich oben näher beschrieben habe, aber ebenfalls in sehr geringer Menge.

Den wässerigen Rückstand verdampfte ich wieder zur Trockene und reinigte ihn durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser. Dem Aussehen und der Eigenschaft nach, bei 300° vollkommen unverändert zu bleiben, war das erhaltene Produkt mit dem bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure erhaltenen identisch.

Die Ausbeute war eine so minimale, dass sie keine weitere Untersuchung gestattete.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Schleimsäure.

4 Gramm Schleimsäure wurden mit rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in einer ge-

schlossenen Röhre mehrere Tage lang im Wasserbade erwärmt. Die Schleimsäure veränderte sich sehr rasch. Sie löste sich zu einer stark dunkel gefärbten Flüssigkeit auf, aus der sich beim Erkalten eine beträchtliche Menge feiner Krystallnadeln bildeten.

Die Röhre öffnete sich ohne merklichen Druck und liess dicke Dämpfe von Bromwasserstoffsäure entweichen.

Der Inhalt wurde stark mit Wasser verdünnt, die braune Krystallmasse auf das Filter gebracht und durch Waschen mit Wasser möglichst von anhaftender Bromwasserstoffsäure befreit. Beim Kochen mit Wasser lösten sich die Krystalle auf unter Zurücklassung einer schwarzen, schlammigen Masse. Schon während des Abfiltrirens der heissen Lösung schieden sich am Boden des Becherglases gelbe nadelförmige Krystalle ab. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich eine ansehnliche Menge dieser Krystalle gebildet. Sie wurden abfiltrirt, wieder in Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt.

Aus dem Filtrat der ersten Krystallisation schied sich beim weiteren Verdampfen fast nur unveränderte Schleimsäure ab. Der flüssige Inhalt der Röhre, zur Trockene verdampft und aus Wasser umkrystallisirt, erwies sich ebenfalls beinahe ausschliesslich aus Schleimsäure bestehend.

Um die Ueberführung der Schleimsäure in diese neue Säure möglichst vollständig zu machen, [ist ein Ueberschuss von stark rauchender Bromwasserstoffsäure

erforderlich. Diese Säure zeigte folgende charakteristische Eigenschaften:

Sie löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem, und noch schwerer in Alkohol, aus dem sie in farblosen Blättern krystallisirt. In Aether ist sie beinahe ganz unlöslich. Sie schmilzt nicht, sublimirt aber bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung.

Um einen etwaigen Bromgehalt der Säure nachzuweisen, wurde sie mit Natriumamalgam zusammengebracht. Der Versuch ergab, dass sie kein Brom enthielt.

Wie sich später zeigte, war die Säure, die ich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt glaubte, noch immer mit etwas Schleimsäure gemengt. Ich schlug daher einen andern Weg ein, um die Säure rein zu erhalten. Sie wurde zuerst in das Baryumsalz übergeführt, das sich durch sein Löslichkeitsverhältniss in Wasser so sehr von dem schleimsauren Baryt unterscheidet, dass es durch ein zweimaliges Umkrystallisiren leicht von demselben getrennt werden kann.

Aus diesem wurde durch Zersetzen mit Salzsäure die Säure wieder abgeschieden, und nochmals aus Wasser umkrystallisirt.

Die auf diese Weise gereinigte Säure gab, bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt, folgendes Resultat:

I. 0,2538 Gramm lieferten 0,0674 Wasser = 2,95 % H und 0,4279 Kohlensäure = 45,94 % C.

II. 0,2599 Gramm gaben 0,0638 Wasser = 2,73 % H und 0,4372 Kohlensäure = 45,87 % C.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_6 H_4 O_5$:

Berechnet.		Gefunden.
$C_6 = 72$	46,15	I. 45,98. II 45,87
$H_4 = 4$	2,57	2,90. 2,73
$O_5 = 80$		
156		

Silbersalz.

Dieses wurde ebenfalls aus dem Barytsalz dargestellt. Eine Lösung des letzteren wurde mit salpetersaurem Silber versetzt und der gebildete voluminöse weisse Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Reaction mehr auf Baryum zeigte. Der Niederschlag wurde dann unter der Filtrirpumpe möglichst abgesogen und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Salz bildet so ein weisses Pulver, welches sich nicht umkrystallisiren lässt, da es sich beim Kochen mit Wasser schwärzt.

Zur Analyse wurde dasselbe bei 80° getrocknet.

I. 0,1225 Gramm hinterliessen beim Glühen 0,0712 Silber = 58,12 %.

II. 0,1571 Gramm hinterliessen 0,0914 Silber = 58,18 %.

III. 0,1926 Gramm hinterliessen 0,1120 Silber = 58,15 %.

0,2493 Gramm, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,174 Kohlensäure = 19,03 % C und 0,1701 Wasser = 0,76 % H.

Berechnet.			Gefunden.
C_6 H_2 O_5 Ag_2			
C_6 =	72 =	19,46 %	19,03 %
H_2 =	2 =	0,54 %	0,76 %
O_5 =	80		
Ag_2 =	216 =	58,39 %	I. 58,12 %. II. 58,18 %.
	370		III. 58,15 %

Baryumsalz.

Die Säure wurde in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Die Flüssigkeit wurde vom überschüssigen kohlensauren Baryt abfiltrirt und letzterer mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat mit Schwefelsäure keine Trübung mehr gab. Die Lösung des Salzes verdampfte ich zur Krystallisation. Beim Erkalten schieden

sich gelbe warzenförmige Krystalle daraus ab, auf denen sich nach längerem Stehen feine büschelartig gruppirte Nadeln bildeten.

Das Salz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, in kaltem schwerer, und lässt sich somit leicht umkrystallisiren.

Zu diesem Gemisch von warzen- und nadelförmigen Krystallen, wie ich es zuerst erhielt, setzte ich nun etwas mehr Wasser, als zur Lösung desselben erforderlich war, und erhielt auf diese Weise das Salz in lauter schönen, weissen, büschelförmig angeordneten Nadeln.

Zur Bildung der letzteren scheint übrigens eine ziemlich niedere Temperatur erforderlich zu sein. Im Sommer krystallisirte das Salz auch aus einer verdünnten Lösung nur in vereinzelten kleinen Nadeln. Das erstere Salz wurde zur Bestimmung des Krystallwassergehalts über Schwefelsäure und dann bei 130° getrocknet.

1) 0,2233 Gramm verloren bei 130°
   0,0299 Wasser = 13,39%
2) 0,3089 Gramm verloren 0,0414 Wasser = 13,40 %.

Diese beiden Analysen ergaben nun einen Baryumgehalt, welcher dem aus der Formel $C_6 H_2 O_5 Ba$ berechneten durchaus nicht entsprach. Es lag dies aber, wie sich später zeigte, nur in dem Umstande, dass das Salz bei 130° noch ½ Molecül Wasser zurückhält und dieses erst bei 180° vollständig verliert.

Die folgenden Analysen wurden mit derjenigen Krystallisation des Baryumsalzes ausgeführt, die ich oben zuletzt beschrieben habe.

1) 0,3560 Gramm des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0,0396 Wasser = 11,12%, bei 180° 0,0458 Wasser = 12,86%.

2) 0,3705 Gramm lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,0472 Wasser = 12,74%.

I. 0,3102 Gramm bei 180° getrocknet gaben 0,2466 schwefelsauren Baryt = 0,1450 Ba = 46,74% Ba.

II. 0,3233 Gramm gaben 0,2589 schwefelsauren Baryt = 47,01% Ba.

Berechnet.		Gefunden.
$C_6 H_2 O_5 Ba +$	$2 H_2 O$ = 11,01%	1) 11,12% bei 130°
	$2\frac{1}{2} H_2 O$ = 13,39%	1) 12,86% 2) 12,74% bei 180°
C_6 = 72		
H_2 = 2		
O_5 = 80		
Ba = 137	= 47,08% Ba	I. 46,74% II. 47,01%
291		

Vergleichen wir diese Krystallwasserbestimmungen mit den früheren, so sehen wir, dass das letztere Salz erst bei 180° $2\frac{1}{2}$ Molecüle Wasser verliert, während das erstere schon bei 130° 13,39% Wasser, $2\frac{1}{2}$ Molecülen entsprechend, abgibt und bei 180° demnach 3 Molecüle verlieren würde.

Die oben angeführte verschiedene Krystallisation des Baryumsalzes beruht also auf einem ungleichen Krystallwassergehalt, so dass die büschelförmig gruppirte Nadeln bildende Krystallisation 3 Molecüle, das sich in einzelnen kleinen Nadeln abscheidende Salz aber nur $2\frac{1}{2}$ Molecüle Krystallwasser enthält.

Calciumsalz.

Das Calciumsalz erhält man auf dieselbe Weise wie das Baryumsalz durch Neutralisiren der Säure mit gepulvertem Kalkspath, Abfiltriren der Lösung und Eindampfen zur Krystallisation. Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem etwas schwerer löslich und krystallisirt in körnigen weissen Blättern oder auch in farblosen Nadeln. Beim Liegen an der Luft oder über Schwefelsäure verwittert das Salz.

Analysen.

1) 0,1908 Gramm über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 130° 0,0360 Wasser = 18,86%.

2) 0,2515 Gramm, ganz kurze Zeit an der Luft getrocknet, verloren bei 130° 0,0538 Wasser = 21,39%.

I. 0,1548 Gramm, bei 130° getrocknet, gaben 0,1035 schwefelsauren Kalk = 0,03044 Ca.

II. 0,1977 Gramm gaben 0,1327 schwefelsauren Kalk = 0,03903 Ca.

Auch bei diesem Salz stellte sich erst später heraus, dass es ebenso wie das Baryumsalz bei 180° noch ½ Molecül Krystallwasser verliert.

3) 0,2958 Gramm lufttrockenes Salz verloren bei 130° 0,0533 Wasser = 18,02% und bei 180° 0,0622 Wasser = 21,03%.

III. 0,2336 Gramm, bei 180° getrocknet, gaben 0,1621 schwefelsauren Kalk = 0,04768 Ca = 20,41% Ca.

Zieht man bei I und II noch ½ Molecül Wasser ab, welches das Salz bei 180° verlieren musste, so berechnet sich für I ein Calciumgehalt von 20,39% und für II von 20,46%.

Berechnet.		Gefunden.
$C_6 H_2 O_5 Ca +$	$2\frac{1}{2} H_2 O = 18,83\%$ — bei 130°	18,02%
	$3 \quad H_2 O = 21,73\%$ — bei 180°	21,03%

$C_6 = 72$
$H_2 = 2$
$O_5 = 80$
$Ca = 40 = 20,62\%$ I. 20,39% II. 20,46% III. 20,41%.
194

Da das Salz schon beim Liegen an der Luft einen Theil seines Krystallwassers verliert, so konnte die Bestimmung desselben auch keine genauen Resultate geben. Am ehesten dürften sich wohl 3 Molecüle annehmen lassen.

Durch vorstehende Analysen glaube ich genügend festgestellt zu haben, dass der neuen Säure, welche durch Erhitzen von rauchender Bromwasserstoffsäure mit Schleimsäure entsteht, die Formel $C_6 H_4 O_5$ zukommt.

Geben wir uns über den Verlauf der Reaktion Rechenschaft, so sehen wir, dass sich diese Säure aus der Schleimsäure durch einfache Abspaltung von drei Molecülen Wasser bildet:

$$C_6 H_{10} O_8 = C_6 H_4 O_5 + 3 H_2 O.$$

Nach dieser Bildungsweise soll diese Säure den Namen

„Dehydroschleimsäure“

erhalten.

Da die Dehydroschleimsäure ebenso wie die Schleimsäure zwei Carboxylgruppen enthält, so kann die Wasserabspaltung nur aus dem Atomcomplex $C_4 H_4 (OH)_4$ stattgefunden haben. Ziehen wir davon $3 H_2 O$ ab, so bleibt die Gruppe $C_4 H_2 O$ übrig, die also in dieser Säure mit zwei Carboxylen in Verbindung ist. Es fragt sich, wie ist in dieser Gruppe der Sauerstoff gebunden, ist er ebenso wie in der Schleimsäure in Form von Hydroxyl vorhanden, oder hat sich die Einwirkung auch auf die vierte Hydroxylgruppe der Schleimsäure erstreckt, und das Sauerstoffatom sich in irgend einer andern Weise an die Gruppe $C_4 H_2$ angelagert.

Um die erste Frage zu entscheiden, schlug ich den Weg ein, der in diesem Falle allgemein angewandt wird. Er besteht darin, dass man sich zuerst den Aether der fraglichen Säure darstellt und auf diesen ein Säureanhydrid oder das Chlorid einer Säure einwirken lässt. Ist eine alkoholische Hydroxylgruppe in der Verbindung vorhanden, so tritt für das Wasserstoffatom derselben das Radical der Säure ein.

Am besten eignet sich hierzu das Essigsäure-Anhydrid. Durch Einwirkung desselben auf den Aether der Dehydroschleimsäure müsste also eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{12}\ H_{14}\ O_6$ entstehen.

Bevor ich jedoch auf diesen Versuch eingehe, will ich noch die Darstellung und Eigenschaften des Aethyläthers beschreiben.

Aethylaether der Dehydroschleimsäure.

Zur Darstellung desselben wurde etwa ein Gramm Säure in absolutem Alkohol gelöst und in die durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur abgekühlte Lösung so lange Salzsäure eingeleitet, bis letztere in dicken Nebeln entwich. Es schied sich dabei ein weisser krystallinischer Niederschlag ab, der sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückfluss kühler wieder voll-

ständig löste. Das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis keine Salzsäure mehr entwich. Der Alkohol wurde dann abdestillirt und der Rückstand mit wenig Wasser versetzt, welches den Aether abscheiden sollte. Es entstand nur ein ganz geringer Niederschlag, der auf's Filter gebracht und mit kohlensaurem Natron versetzt, sich unter Aufbrausen gröstentheils wieder löste. Aus dieser Lösung schied Salzsäure die unveränderte Säure wieder ab. Da die Menge Aether, die zurückblieb, nur eine äusserst geringe war, und sich aus dem salzsauren Filtrat von dem durch Wasser erzeugten Niederschlag auch keine unveränderte Säure mehr abschied, so war anzunehmen, dass der Aether in Wasser nicht unlöslich sei, und sich noch grösstentheils in diesem Filtrat befinde. Dieses wurde somit wiederholt mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des letzteren blieb ein nicht unbedeutender Rückstand, von dem sich nur wenig in kohlensaurem Natron löste. Ich erhielt auf diese Weise eine ganz beträchtliche Menge des Aethylaethers.

Nach diesen Versuchen verfährt man nun zur Gewinnung dieses Aethers am besten in der Weise, dass man die mit Salzsäure behandelte Säure durch Abdestilliren möglichst von Alkohol befreit, dann wenig Wasser zusetzt und die Flüssigkeit mit einigen Tropfen kohlensaurem Natron alkalisch macht. Durch Schütteln mit Aether wird dann der Aethylaether vollkommen, dagegen keine Spur von Säure aus der alkalischen Flüssigkeit ausgezogen.

Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers blieben an den Wänden und am Boden des Gefässes wohlausgebildete, säulenförmige Krystalle zurück. Diese wurden zwischen Fliesspapier gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt.

Der Aether ist in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem etwas schwerer löslich und krystallisirt daraus in sehr schönen, farblosen, rhombischen Säulen. Es ist noch zu erwähnen, dass sich dabei gerne eine übersättigte Lösung bildet, aus der die Abscheidung des Aethers erst durch Hinzubringen eines kleinen Krystalls dieser Verbindung erfolgt.

Der Schmelzpunkt des Aethers liegt bei 47° C.

Analyse.

0.2098 Gramm über Schwefelsäure getrocknet, gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,1141 Wasser = 0,01268 H = 6,04% und 0,4362 Kohlensäure = 0,1189 C = 56,67%.

$C_6 H_2 O_3 (O C_2 H_5)_2$.

Berechnet.			Gefunden.
C_{10} = 120		56,60%	56,67%
H_{12} = 12		5,66%	6,04%
O_5 = 80			
212			

Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf den Aethylaether.

Ein Gramm des über Schwefelsäure getrockneten Aethers wurde in einer Kochflasche mit Essigsäure-Anhydrid eben übergossen und am Rückflusskühler auf dem Sandbade mehrere Stunden lang bis zum schwachen Kochen der Flüssigkeit erwärmt, wobei sich derselbe vollkommen auflöste. Die Flüssigkeit färbte sich etwas gelblich und schied beim Erkalten eine geringe Menge einer gelben Krystallisation ab.

Um zu sehen, ob eine Einwirkung stattgefunden hatte oder nicht, musste zuerst das Essigsäure-Anhydrid wieder möglichst vollständig entfernt werden.

Zu diesem Zwecke brachte ich das Produkt in einen kleinen Destillirkolben, tauchte diesen so in ein Paraffinbad ein, dass die Kugel ganz von Flüssigkeit umgeben war, und erhitzte das Paraffin auf eine Temperatur, die etwas über dem Siedepunkt des Essigsäure-Anhydrids lag, auf efwa 145° — 148°.

Das letztere destillirte so grösstentheils über und hinterliess eine gelbe Flüssigkeit, die auf eine Uhrschale ausgegossen und über Schwefelsäure gesetzt wurde. Die Masse erstarrte bald krystallinisch. Von dieser unreinen Substanz bestimmte ich den Schmelzpunkt und fand ihn bei 44—45°, also nur um 2° niedriger

als den des angewandten Aethylaethers. Die Krystalle wurden nun zwischen Fliesspapier gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Krystallform war dieselbe, wie die des Aethylaethers. Die Identität wurde durch den Schmelzpunkt der reinen Substanz und durch eine Elementaranalyse nachgewiesen.

Analyse.

0,1631 Gramm, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,0870 Wasser = 0,009667 H = 5,92% und 0,3383 Kohlensäure = 0,09226 C = 56,56%.

C_{10} H_{12} O_5

Berechnet.		Gefunden.
C_{10} = 120	56,60%	56,56%
H_{12} = 12	5,66%	5,92%
O_5 = 80		
212		

Aus diesem Versuch resultirt also, dass die Dehydroschleimsäure keine alkoholische Hydroxylgruppe mehr enthält.

Verhalten der Dehydroschleimsäure bei der trockenen Destillation.

Wie schon früher erwähnt wurde, schmilzt die Säure nicht, sublimirt aber bei vorsichtigem Erhitzen grösstentheils ohne Zersetzung. Erhitzt man nun aber

noch stärker, in einer zweischenkligen Röhre, so findet eine vollkommene Zersetzung statt unter Abscheidung einer verhältnissmässig äusserst geringen Menge Kohle. Es entwickeln sich Dämpfe, die sich im andern Schenkel der Röhre theilweise zu einer farblosen, bald erstarrenden Flüssigkeit verdichten. Um dieses Destillationsproduct von unveränderter Säure, die sich in kleiner Menge mit verflüchtigt, zu trennen, muss dasselbe einer nochmaligen Destillation unterworfen werden.

Es löst sich dasselbe ziemlich leicht in Wasser. Durch Umkrystallisiren erhielt ich es daraus in farblosen Blättchen, die bei 132°—133° schmolzen. Vergleichen wir diesen Schmelzpunkt mit dem der Brenzschleimsäure, welcher bei 134° liegt, so differiren die beiden nur um 1°.

Dass dieses Product in der That nichts anderes ist als Brenzschleimsäure, zeigt folgende Analyse:

0,1915 Gramm mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,0653 Wasser = 0,007255 H = 3,78% und 0,374 Kohlensäure = 0,102 C = 53,26%.

$C_5 H_4 O_3$

Berechnet.			Gefunden.
C_5 =	60	53,57%	53,26%
H_4 =	4	3,57%	3,78%
O_3 =	48		
	112		

Nehmen wir nun die beiden Processe, Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Schleimsäure und Destillation des erhaltenen Productes zusammen, so erhalten wir dasselbe Endproduct, welches die Schleimsäure bei der trockenen Destillation liefert, die Brenzschleimsäure. Dieselbe Reaktion, die dort stattfindet, verläuft hier nur in zwei Phasen, so dass die Schleimsäure unter Abgabe von drei Molecülen Wasser zuerst in Dehydroschleimsäure übergeführt wird, welch letztere ihrerseits unter Kohlensäure Abspaltung bei der Destillation Brenzschleimsäure liefert:

I. $\underbrace{C_6\ H_{10}\ O_8}_{\text{Schleimsäure}} = \underbrace{C_6\ H_4\ O_5}_{\text{Dehydroschleimsäure}} + 3\ H_2\ O$

II. $\underbrace{C_6\ H_4\ O_5}_{\text{Dehydroschleimsäure}} = \underbrace{C_5\ H_4\ O_3}_{\text{Brenzschleimsäure.}} + C\ O_2$

Wie durch einen früheren Versuch bewiesen wurde, ist in der Dehydroschleimsäure keine alkoholische Hydroxylgruppe vorhanden. Es sind demnach nur noch zwei Arten der Sauerstoffbindung in der Gruppe $C_4\ H_2\ O$ möglich. Entweder ist der Sauerstoff, wie in den Ketonen, direkt mit Kohlenstoff in Verbindung getreten, oder dient derselbe, nach Art des Aethylenoxyds, zum Zusammenhalt von zwei CH Gruppen.

Da diese Säure offenbar eine ungesättigte Verbindung ist, so war es nicht unwahrscheinlich, dass sich durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff zwei oder mehrere Wasserstoffatome anlagerten und sich so eine Oxysäure bildete, deren Untersuchung uns vielleicht der Entscheidung der obigen Frage näher bringen konnte.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Dehydroschleimsäure.

3 Gramm Säure wurden mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam und Wasser zusammengebracht und die gebildete Natronlauge von Zeit zu Zeit durch Zusatz von Schwefelsäure abgestumpft, so dass die Flüssigkeit jedoch immer noch alkalisch war. Nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, säuerte ich die Flüssigkeit mit Schwefelsäure an und schüttelte sie wiederholt mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des letzteren blieb eine wässerige Lösung als Rückstand, die abfiltrirt und zur Trockene verdampft wurde. Es blieb ein krystallinischer Rückstand.

Diese so erhaltene Säure schmilzt bei 135—140° und löst sich mit grosser Leichtigkeit in Wasser.

Das Baryumsalz erhält man durch Neutralisiren dieser Säure mit kohlensaurem Baryt. Dieses ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich und krystallisirt in farblosen Nadeln.

Analyse.

0,1658 Gramm lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,034 Wasser = 20,50%;

0,1318 bei 180° getrocknet gaben 0,1015 schwefelsauren Baryt = 0,05968 Ba = 45,28%.

Die geringe Ausbeute gestattete mir leider nicht, die Untersuchung des entstandenen Produktes fortzuführen. Es dürfte sich jedoch die weitere Verfolgung dieses Versuches wohl eignen, um über die Constitutionsfragen der Schleimsäure und Dehydroschleimsäure Aufschluss zu erhalten.